بررسی خواص سایشی پوشش‌های کامپوزیتی MoS_2/Ni ایجاد شده روی فولاد به روش کندوپاش مغناطیسی*

مقاله علمی – پژوهشی

مهدی اکبرزاده مقدم[۱] مرتضی زندرحیمی[۲] احسان مرادپور تاری[۳]

چکیده

در این پژوهش پوشش‌های MoS_2/Ni به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم، روی فولاد اعمال شد. نسبت MoS_2/Ni در پوشش‌ها با استفاده از پراکنش ماده هدف‌هایی با نسبت های متفاوتی از نیکل کنترل گردید. پوشش‌ها با استفاده از پراش پرتوایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس (EDX) و آزمون‌های نانو فرورونده و نانوخراشنده مشخصه یابی شدند. رفتار سایشی پوشش با استفاده از آزمون پین روی دیسک در دمای محیط ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که ضخامت و سختی پوشش‌ها به ترتیب ۴-۶ μm و ۸۵۰-۱۳۰۰ HV بود. میزان کریستالی ساختار با افزایش میزان نیکل کاهش می‌یابد. حضور نیکل در پوشش MoS_x باعث بهبود چسبندگی و افزایش سختی پوشش می‌گردد. مقدار مناسب افزودن نیکل به MoS_x برای ایجاد بهترین خواص سایشی پوشش (کمترین مقادیر ضریب اصطکاک و نرخ سایش) ۱۴ درصد اتمی تعیین گردید. سایش ورقه‌ای و تریبوشیمی به‌عنوان مهم‌ترین مکانیزم‌های حاکم در سایش پوشش تعیین شد.

واژه‌های کلیدی سولفید مولیبدن، روانکار جامد، رسوب فیزیکی بخار، رفتار سایشی، ضریب اصطکاک.

Investigation of the Tribological Properties of MoS_2/Ni Composite Coatings Produced by Magnetron Sputtering

M. Akbarzadeh M. Zandrahimi E. Moradpour

Abstract

In this study Ni-MoS_2 composite coatings were deposited onto steel substrates by direct-current magnetron sputtering. The MoS_2/Ni ratio in the coatings was controlled by sputtering the composite targets. The coatings were characterized X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), and nano-indentation and nano-scratch testes. The tribological behavior of the coatings were investigated using the pin-on-disc test at room temperature. The results showed that the thickness, and the hardness of the coatings were 4-6 µm and 850-1300 HV, respectively. The degree of crystallization of the composite coatings increased with increasing Nickel contents. The incorporation of Nickel to MoS_2 coatings resulted in a considerable improvement of coating adhesion and hardness. The optimum doping level for Ni-MoS_x coatings to show the best tribological properties, (the lowest friction coefficient and wear rate) was 14 atomic percent. The main wear mechanism of coating were delamination and tribochemical.

Key Words Molybdenum disulfide, Solid lubricant, Physical vapor deposition. Wear behavior, Friction coefficient.

---

* تاریخ دریافت مقاله ۹۶/۷/۳۰ و تاریخ پذیرش آن ۹۷/۵/۲ می‌باشد.

(۱) نویسندهٔ مسئول: فارغ التحصیل دکتری، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

Email: akbarzadeh@eng.uk.ac.ir

(۲) استاد، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

(۳) دفتر طراحی شهید طالب مهر، تهران، ایران

DOI: 10.22067/ma.v31i2.68157

مقدمه

دی سولفید مولیبدن (MoS_2) یکی از رایج‌ترین روانکارهای جامد می‌باشد. ویژگی‌های روانکاری ذاتی این پوشش، مربوط به فضای گسترده و نیروی ضعیف واندروالسی پیوندی بین لایه‌های S-Mo-S و بار مثبت خالصی است که روی سطح آن قرار دارد که سبب گسترش دافعه الکترواستاتیکی می‌شود [1]. با پیشرفت روش‌های پوشش‌دهی و توانایی اعمال این ماده بر روی سطوح، این ماده جایگزین بسیار مناسبی با روانکارهای مایع، مخصوصاً در شرایط خاص ازجمله روانکاری محیط‌های خلأ شده است. امروزه به‌منظور رسوب‌دهی پوشش MoS_2 از روش کندوپاش، به‌دلیل سرعت بالای رسوب‌گذاری و یکنواختی آن، استفاده بیشتری می‌شود. با توجه به عدم توانایی این روش در ایجاد پوشش MoS_2 در نسبت‌های استوکیومتری دقیق و نیز وجود عوامل زیاد در کنترل فرایند، ایجاد پوشش MoS_2 نیازمند دقت، نجربه و مهارت بالایی است[2].

باوجود کاهش شدید ضریب اصطکاک، مقاومت سایشی پوشش MoS_2 به علت سختی کم و میل شدید به جذب رطوبت و ترکیب با اکسیژن، اندک است. همچنین به علت وجود نیروهای پیوندی ضعیف واندروالسی بین لایه‌های گوگرد، این لایه‌ها در حین سایش، روی یکدیگر لغزیده و استحکام پیوندی آن‌ها مدام ضعیف‌تر شده که این موضوع موجب جداشدن و حذف تدریجی این لایه‌ها در مسافت‌های بالاتر لغزش، می‌شود. همچنین این لایه‌ها در حین لغزش و یا اعمال نیروهای متناوب تکراری در سطح، به‌طور مداوم شکسته می‌شوند. علاوه بر کاهش تدریجی ضخامت لایه، به علت شکسته شدن و تخریب لایه‌ها، فاز اکسیدی غیر چسبنده MoO_3 تولید شده و ذرات سایشی زیادی در بین سطوح ایجاد می شوند. وجود ذرات سایشی سخت باعث درگیری و قفل شدن سطوح در یکدیگر و افزایش میزان سایش می‌گردد؛ بنابراین ضریب اصطکاک در مسافت‌های بالاتر سایش، افزایش شدیدی می‌یابد. این موضوع باعث شده کاربرد پوشش MoS_2 در شرایط حاد سایشی و در هوای مرطوب محدود گردد [3,4].

با توجه به شرایط کاری محدود، MoS_2 به‌تنهایی نمی‌تواند نیازهای صنعتی امروز را برآورده سازد. به‌منظور افزایش مقاومت سایشی در محیط مرطوب و نیز بهبود خواص مکانیکی پوشش MoS_2، تاکنون تحقیقات زیادی صورت گرفته است. امروزه از روش‌های اصلاح ریزساختار و هم رسوبی MoS_2 با عناصر و یا سایر ترکیبات به‌منظور بهبود و ارتقاء خواص پوشش MoS_2 مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش اصلاح ریزساختار با کنترل متغیرهای پوشش-دهی و افزودن عناصر با ایجاد ترکیب انحلالی، کامپوزیتی و یا ایجاد پوشش‌های چندلایه صورت می‌گیرد. اخیراً محققین توسط روش‌های مختلف، پوشش‌های کامپوزیتی حاوی MoS_2 و سایر عناصر و یا ترکیبات با کیفیتی بالا و دارای خواصی منحصربه‌فرد ایجاد نموده‌اند؛ به‌طوری‌که استفاده از این پوشش‌ها روزبه‌روز در حال افزایش است [3]. گزارش شده است که افزودن عناصر انتقالی Ti [2]، Cr [5]، V [6]، Mn [7]،Cu [8] و... به MoS_2 باعث بهبود خواص مکانیکی و افزایش مقاومت سایشی پوشش در محیط مرطوب می‌گردد. رفتار سایشی در محیط مرطوب، به علت افزایش تراکم و مقاومت بالاتر شبکه در برابر نفوذ اکسیژن بهبود می‌یابد [9]. با توجه به اهمیت و ضرورت ایجاد پوشش روان‌کار کامپوزیتی MoS_2 و نیاز فراوان و کاربرد روزافزون آن، بررسی و توسعه این پوشش‌ها و روش‌های ایجاد آن و شناخت محدودیت‌های هرکدام و نیز روش‌های بهبود کیفیت و ارتقاء خواص MoS_2، بیش‌ازپیش احساس می‌شود. در این پژوهش، پوشش‌های کامپوزیتی MoS_2-Ni توسط فرآیند پراکنش مگنترونی جریان مستقیم روی زیرلایه فولادی اعمال شد و خواص پوشش و رفتار تریبولوژی آن مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است.

مواد و روش پژوهش

از فولاد AISI 1045 قطعـاتی بـه ابعـاد ۱۰ mm× ۲ mm ×۱۰mm تهیه شد. پوششMoS_2 به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم توسط دستگاهی با سه کاتد زاویه‌دار به مدل DST3–S در آزمایشگاه لایه‌های نازک

پژوهشکده لیزر و پلاسما (دانشگاه شهید بهشتی) صورت گرفت. در این دستگاه ماده هدف به شکل یک دیسک صاف با قطر ۵ میلی‌متر و ضخامت ۴۰ میلی‌متر استفاده می‌شود. جهت ساخت هدف، ابتدا پودرهای MoS_2 به‌صورت خالص و نیز ترکیب آن با نیکل در مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی تهیه شد سپس به‌صورت دیسک با ابعاد ذکرشده در فشار تک‌محوری MPa ۲پرس گردید. سپس در کوره‌ی با اتمسفر کنترل‌شده آرگون (خلوص ۹۹/۹ درصد)، در دمای $۸۵۰^{\circ}C$ به مدت ۱ ساعت تف‌جوش شد و برای جلوگیری از اکسید شدن مجدد، ماده هدف در کوره خنک گردید. به‌منظور افزایش کیفیت پوشش و چسبندگی بالاتر آن به سطح زیرلایه قبل از اعمال پوشش دهی باید آلودگی‌ها از سطح زیرلایه و نیز سطح پوشش زدوده شود. بدین منظور، سطوح زیرلایه و ماده هدف، قبل از فرایند پوشش‌دهی درون دستگاه کندوپاش تحت بمباران یون‌های پرانرژی آرگون به مدت یک ساعت قرار می‌گیرند. در جدول (۱) شرایط لایه نشانی پوشش ارائه شده است.

جدول ۱ شرایط لایه نشانی پوشش

پارامتر	لایه نشانی
فشار (mbar)	۰/۰۲
جریان (mA)	۱۵۰
ولتاژ (V)	۵۵۷
ولتاژ بایاس (V)	−۵۰

جهت تشخیص فازهای موجود در پوشش با استفاده از دستگاه تفرق اشعه ایکس مدل نوع Phlips با تابش Cu Kα (λ=1/54 Å) تحت ولتاژ ۴۰kV و جریان ۳۰mA و به مدت‌زمان ۶۰ دقیقه صورت گرفت. از نرم افزار X'pert HighScore Plus software برای نحلیل و آنالیز نتایج XRD استفاده شد. جهت انجام آزمون نانو خراش از دستگاه نانو فرورونده مدل Coppact platform NHT ساخت شرکت CSM و از نرم‌افزار Hysitron TriboScope ویرایش (۳,۵,٤,٤) برای تحلیل داده ها مورد استفاده قرار گرفت. همچنین به‌منظور بررسی دقیق‌تر منطقه خراش، از تصاویر سه‌بعدی حاصل از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM). مدل Nano Scope II, Digital Instrument استفاده شد.

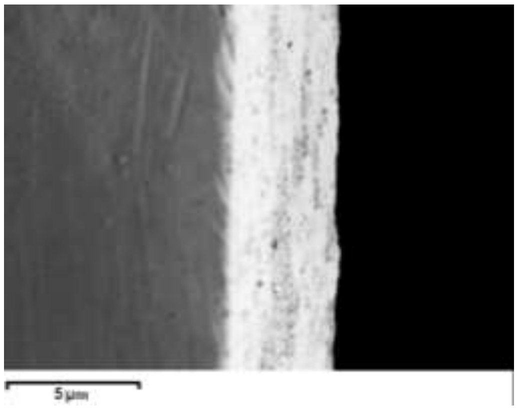
به‌منظور ارزیابی مقاومت سایشی و تعیین میزان ضریب اصطکاک پوشش، از روش آزمون سایش لغزشی پین روی دیسک (مطابق استاندارد ASTM G99-95) استفاده شد. این دستگاه قابلیت تعیین و ثبت ضریب اصطکاک به‌صورت لحظه‌ای و ارائه نتایج به‌صورت نمودارهای «ضریب اصطکاک برحسب مسافت لغزش» و «نیرو اصطکاک برحسب زمان» را دارد. بدین منظور از پین‌هایی به جنس فولاد بلبرینگ ۵۲۱۰۰ با سختی حدود ٦٤ راکول سی (۸۰۰ ویکرز)، ارتفاع ۵۰ میلی‌متر و شعاع عرقچین ۵ میلی‌متر و زبری سطح μm ۰/۰۱ استفاده شد.آزمون سایش لغزشی پین روی دیسک تحت بارهای اعمالی 5N در سرعت ۰/۰۵ متر بر ثانیه و در شرایط خشک در رطوبت هوای ۵±۲۵ درصد و دمای °C ۲±٢٦ انجام گرفت. به‌منظور بررسی و مطالعه مطالعه سطح سایش یافته از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل WEGA/TESCAN استفاده شد. سطوح در ولتاژ ۲۰ kV به کمک تصاویر الکترون‌های ثانویه (SE) و الکترون‌های برگشتی (BSE) مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

در شکل (۱)، تصویر SEM از مقطع عرضی پوشش کامپوزیتی MoS_x آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود بین زیرلایه و پوشش هیچ‌گونه جدایشی دیده نمی‌شود و پوشش منسجم، یکنواخت، پیوسته و عاری از تخلخل و حفره می‌باشد. ضخامت پوشش حدود $\mu ٤ m$ است.

در جدول (۲) نتایج حاصل از آنالیز EDX از سطوح پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x/ Ni ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود درصد وزنی عناصر افزودنی در ماده هدف و پوشش متفاوت است. نسبت اتمی گوگرد به مولیبدن در پوشش MoSx خالص، ۱/۱۲۵ می‌باشد که کمتر از نسبت استوکیومتری (۲=) پوشش است. یون‌های آرگونی که به

سمت سطح زیرلایه (کاتد) در حین رسوب‌دهی شتاب می-گیرند، پس از برخورد به سطح باعث حذف تعدادی از اتم‌های رسوبی از سطح می‌شوند که در این میان گوگرد به علت داشتن انرژی پیوندی کمتر و جرم اتمی پایین‌تر نسبت به مولیبدن، از سطح پوشش بیشتر حذف می‌شود[10].

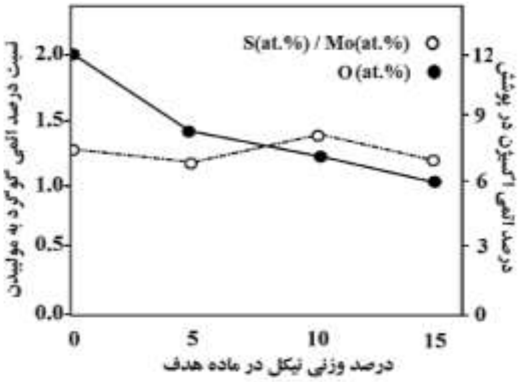


شکل ۱ تصویر SEM از سطح مقطع پوشش MoS_x حاوی ۹ درصد اتمی نیکل

جدول ۲ نتایج حاصل از آنالیز EDX از سطوح پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x/ Ni

ترکیب ماده هدف (درصد وزنی)		ترکیب پوشش (درصد اتمی) Ni	Mo	S	Fe	O
MoS_2		۰	۲۳	۲۸	۳۷	۱۲
MoS_2 + Ni	Ni: ٪۵	۹	۲۰	۲۵	۳۸	۸
	Ni: ٪۱۰	۱٤	۱۸	۲۸	۳٤	۷
	Ni: ٪۱۵	۲۳	۱۸	۲۳	۳۰	٦

مقادیر نسبت استوکیومتری و مقدار اکسیژن در پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x/ Ni در شکل (۲) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش نیکل مقدار اکسیژن در پوشش کاهش می‌یابد. اکسیژن موجود در فضای پلاسما حین رسوب‌دهی پوشش به‌راحتی درون ساختار هگزاگونال MoS_2 نفوذ نموده و جایگزین مکان‌های گوگرد ناقص می‌شود. نیکل در پوشش MoS_x به‌صورت یک سد در برابر نفوذ اکسیژن عمل می‌نمایند؛ بنابراین با افزایش نیکل مقدار اکسیژن در پوشش کاهش می‌یابد. حضور اکسیژن در پوشش‌های MoS_x حاصل از روش کندوپاش که نسبت استوکیومتری آن از حالت ایدئال کمتر است، تأثیر بسیار مخربی بر روان کاری پوشش دارد [11]. علاوه بر این با افزایش مقدار نیکل در پوشش به علت افزایش تراکم پوشش و امکان ایجاد پیوند گوگرد با عناصر افزودنی، گوگرد در برابر برخورد یون‌های بمباران کننده آرگون، مقاومت بیشتری نموده و بنابراین نسبت گوگرد به مولیبدن در پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x/ Ni افزایش می‌یابد [12].



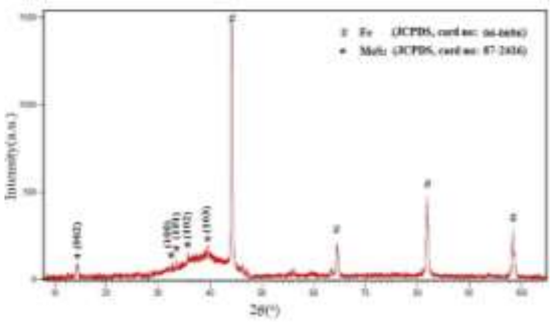
شکل ۲ اثر نیکل بر تغییرات نسبت استوکیومتری گوگرد به مولیبدن و مقدار اکسیژن در پوشش

طیف XRD هر یک از پوشش‌ها در شکل (۳) آورده شده است. به علت ضخامت کم این پوشش‌ها (< ٦μm)، پیک‌های شدیدی از زیرلایه در تمامی الگوهای XRD پوشش‌ها ظاهر شده است. با توجه به الگوی XRD پوشش MoS_x رشد پوشش در هر دو جهت [۰۰۲] و [۱۰۰] به‌صورت رندوم صورت گرفته است. کمترین مقدار ضریب اصطکاک پوشش MoS_2 زمانی حاصل خواهد شد که صفحه (۰۰۲) موازی با سطح زیرلایه قرار گیرد؛ با اعمال تنش برشی اندک این صفحات به‌راحتی روی یکدیگر لغزیده و ضریب اصطکاک پوشش کاهش شدیدی می‌یابد (۰/۰۲≈)؛ اما درصورتی‌که پوشش، دارای رشد ترجیحی در جهت [۰۰۲] باشد (صفحه (۰۰۲) موازی با سطح زیرلایه قرار گیرد)، صفحات لغزش آسان این ترکیب، عمود بر سطح قرارگرفته و ضریب اصطکاک در این پوشش‌ها به بالاترین مقدار خود

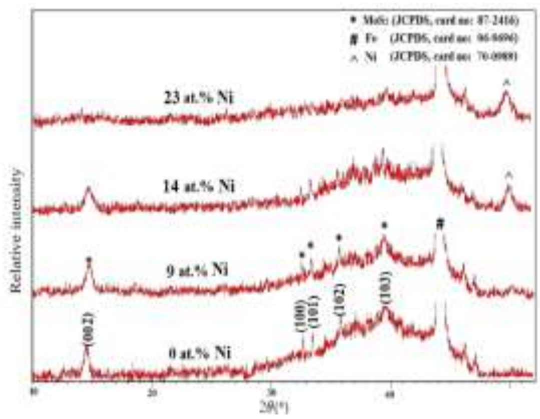
می‌رسد (۰/٤≈) [13].

با توجه به ظهور پراش صفحات پوشش MoS_x در زوایای ۲θ کمتر از ۵۰ درجه، به‌منظور بررسی بهتر و دقیق‌تر، الگوهای XRD پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x/ Ni تنها در زوایای مابین ۱۰ الی ۵۰ درجه نشان داده شده است (شکل ٤). همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش نیکل، میزان تفرق صفحات کاهش یافته به‌طوری‌که حضور نیکل به مقدار ۲۳ درصد اتمی در ساختار باعث حذف کامل تفرق صفحات مربوط به ساختار MoS_2 در الگوی XRD شده است. این موضوع بیانگر ایجاد اعوجاج شدید در شبکه در اثر افزودن نیکل و تبدیل ساختار کریستالی به آمورف است. مقادیر نسبت ضریب بافت صفحه (۰۰۲) به ضریب بافت (۱۰۰) در جدول (۲) آورده شده است. محاسبه نسبت ذکرشده در پوشش کامپوزیتی حاوی ۲۳ درصد اتمی به علت حذف کامل تفرق صفحات مربوط به ساختار MoS_2 مقدور نیست. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار نسبت ذکر شده با افزایش نیکل در ساختار، افزایش می‌یابد.

در شکل (۵) تغییرات زاویه تفرق صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) در پوشش‌های MoS_x/Ni آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش نیکل، زاویه تفرق مربوط به صفحه (۰۰۲) به سمت مقادیر بیشتر جابه‌جا شده درحالی‌که زاویه تفرق مربوط به صفحات (۱۰۰) تقریباً ثابت است. به علت فضای زیاد میان صفحات گوگرد (≈ ۳/۰۸Å) و وجود پیوند ضعیف واندروالسی بین این صفحات، امکان قرارگیری اتم‌های افزودنی در بین صفحات گوگرد بیش از مکان‌های دیگر است. با توجه به اینکه قطر اتم‌های افزودنی کمتر از فضای خالی مابین صفحات گوگرد است؛ بنابراین افزودن این اتم‌ها در مقادیر کم اعوجاج قابل‌توجهی را در ساختار شبکه ایجاد نمی‌کنند؛ اما با افزایش مقدار این عناصر در ساختار و انحلال بیشتر آن‌ها، اعوجاج ایجاد شده در ساختار MoS_x باعث فشرده شدن صفحات (۰۰۲) روی یکدیگر وکاهش فاصله آن‌ها می‌گردد، بنابراین زاویه تفرق صفحه (۰۰۲) به سمت مقادیر بیشتر جابه‌جا می‌شود[14] .



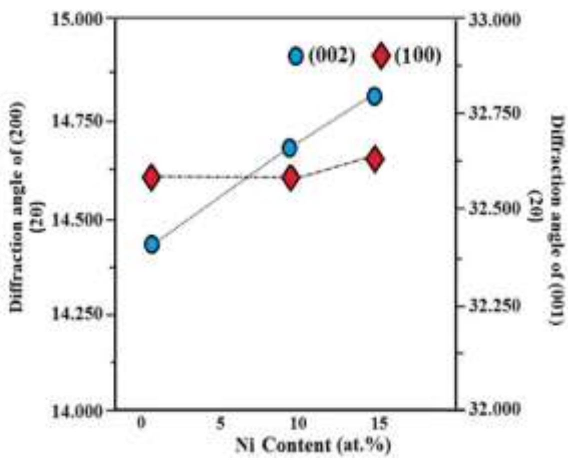
شکل ۳ الگوی XRD پوشش MoS_x.



شکل ٤ الگوی XRD پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x/Ni

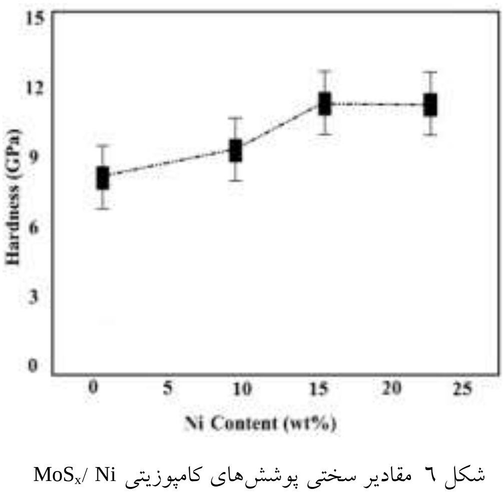
جدول ۲ نسبت مقادیر ضریب بافت نسبی صفحات $T_{(002)}/T_{(100)}$ پوشش‌های MoS_x/Ni

نمونه	MoS_x	۹٪Ni MoS_x-	۱٤٪Ni MoS_x-	۲۳٪Ni MoS_x-
$T_{(002)}/T_{(100)}$	۰/۵۰	۰/۷۵	۰/۷۸	–



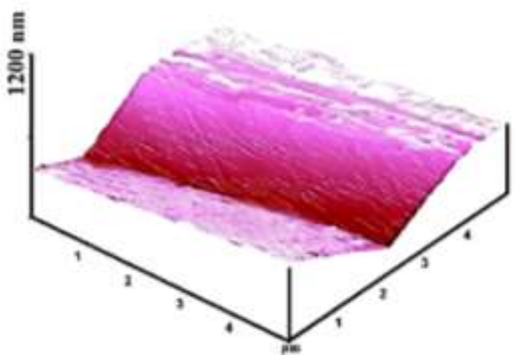
شکل ۵ زاویه تفرق صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) پوشش‌های MoS_x/Ni.

در شکل (٦) نتایج حاصل از منحنی‌های آزمون نانو فرونده در هر یک از پوشش‌ها ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود افزودن نیکل تا مقدار ١٤ درصد اتمی منجر به افزایش سختی پوشش می‌شود. مقدار سختی پوشش به میزان سختی شروع حرکت نابه‌جایی‌ها در ساختار کریستالی وابسته است. نابه‌جایی‌ها، باعث به وجود آمدن محیط‌های تنش درون ماده می‌شوند. هنگامی‌که اتم‌های محلول و حلال ساختار تشکیل می‌دهند، محیط‌های تنش موضعی به‌گونه‌ای که با این نابه‌جایی‌ها برخورد داشته و حرکت آن‌ها را مختل کنند، ایجاد می‌شوند. به‌این‌ترتیب مقاومت ماده در برابر تغییر فرم پلاستیک افزایش می‌یابد (سختی یکی از معیارهای مقاومت مواد جامد در برابر تغییر شکل پلاستیک است). هنگامی‌که اتم‌های محلول و حلال ازنظر اندازه متفاوت باشند؛ محیط‌های تنش موضعی تشکیل‌شده که می‌توانند نابه‌جایی‌ها را در اطراف خود جذب یا دفع تا زمانی که عناصر افزودنی در ساختار با مکانیزم محلول جامد در ساختار حضورداشته باشند افزایش این عناصر باعث افزایش سختی می‌گردد؛ به‌طوری‌که در حالت اشباع بالاترین مقدار سختی حاصل می‌شود؛ اما بعد از حالت اشباع فازهای مستقل دیگری حاوی آن عنصر در پوشش ایجاد شده که بسته به میزان سختی آن فاز، سختی پوشش می‌تواند افزایش یا کاهش یابد [15,16].

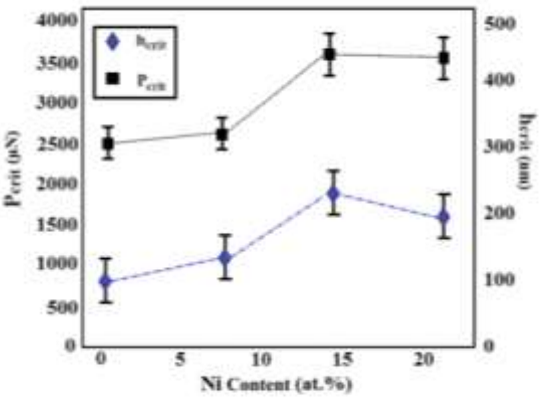


شکل ٦ مقادیر سختی پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x/ Ni

تصویر سه‌بعدی AFM از منطقه خراش پوشش کامپوزیتی MoS_x) در شکل (٧) ارائه شده است. از آنجایی که بیشینه عمق منطقه خراش کمتر از ضخامت پوشش است مقادیر نیروی بحرانی (P_{Crit}) و عمق بحرانی (h_{Crit}) حاصل از این آزمون بیانگر استحکام پیوستگی پوشش می‌باشند. نتایج حاصل از آزمون نانو خراش در مقادیر مختلف عناصر افزوده شده به پوشش‌های MoS_x /Ni در شکل (٨) ارائه شده است. پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x (در محدوده میزان عناصر افزوده شده) نسبت به پوشش خالص MoS_x داری مقدار نیروی بحرانی و عمق بحرانی بالاتری می‌باشند. با توجه به اینکه بار بحرانی، حداکثر نیروی اعمال‌شده از فرورونده به سطح پوشش قبل از گسیختگی و یا کنده شدن آن است؛ مقدار بار بحرانی وابستگی زیادی به میزان سختی، استحکام و نیز تراکم و فشردگی پوشش ایجاد شده دارد [15,17,18]. همان‌طور که مشاهده می‌شود در این پژوهش تطابق خوبی بین نتایج حاصل از آزمون نانو فرونده (شکل ٦) و نتایج حاصل از آزمون نانوخراش (شکل ٨) وجود دارد.

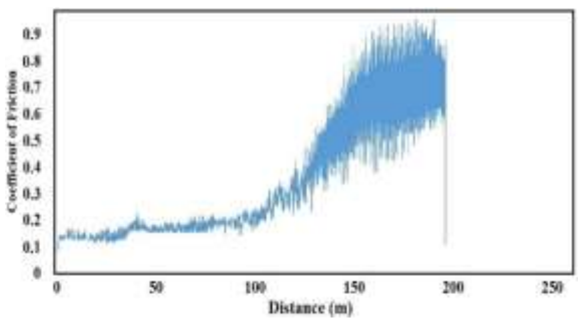


شکل ٧ تصاویر سه‌بعدی AFM از منطقه خراش پوشش MoS_x/Ni.

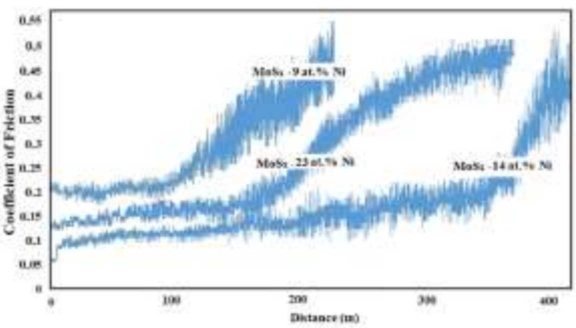


شکل ٨ مقادیر بار بحرانی و جابه‌جایی بحرانی پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x/ Ni حاصل از آزمون نانو خراش افزایشی

در شکل (۹) منحنی تغییرات ضریب اصطکاک در مسافت‌های سایشی هر یک از پوشش‌ها آورده شده است. با توجه به منحنی تغییرات ضریب اصطکاک برحسب مسافت سایشی (شکل ۹- الف) رفتار اصطکاکی پوشش MoS_x را می‌توان به سه مرحله تقسیم نمود. در مرحله اول ضریب اصطکاک سطح ثابت (۰/۲≈) و دامنه نوسانات آن کم است. در این مرحله سطح داری کمترین مقدار ضریب اصطکاک در طول آزمون سایش است. با آغاز مرحله دوم، ضریب اصطکاک و نیز دامنه نوسانات آن به‌تدریج افزایش می‌یابد. افزایش ضریب اصطکاک سطح نشان‌دهنده شروع سایش، اکسیداسیون و تخریب پوشش است [9]. در این مرحله مکانیزم‌های مختلف اصطکاک به‌طور همزمان فعال‌شده و تخریب سطح پوشش آغاز می‌گردد. تغییر ناهمواری‌ها و خیش خوردن سطح توسط ذرات سایشی اتفاق می‌افتد. ضریب اصطکاک به علت به دام افتادن ذرات سایشی بین سطوح در تماس به‌شدت افزایش می‌یابد. اکسیداسیون پوشش MoS_x بعد از طی مسافت سایشی و با افزایش دمای سطوح ساینده، شروع می‌شود. با توجه به اینکه این لایه اکسیدی، غیر چسبنده و ترد بوده، در اثر لغزش متناوب پین روی سطح، این لایه مقاومت خود را ازدست‌داده و از سطح کنده می‌شود، سپس با ایجاد ذرات سایشی و قرارگیری آن در بین سطوح ساینده، شدت و میزان تخریب پوشش بیشتر می‌شود؛ بنابراین در مرحله دوم ضریب اصطکاک به‌تدریج افزایش می‌یابد. نوسانات شدید ضریب اصطکاک در این مرحله به علت چسبیدن مداوم ذرات سایشی روی سطح و ایجاد پستی‌وبلندی در مسیر سایش است. با گیرکردن پین در بین این پستی بلندی‌ها نیروی افقی وارد بر آن افزایش و با رها شدن آن کاهش می‌یابد. با شروع مرحله سوم، ضریب اصطکاک در بالاترین مقدار خود (در طول آزمون سایش) ثابت می‌شود؛ به‌طوری‌که به مقدار ضریب اصطکاک پایدار زیرلایه (۰/۸≈) می‌رسد. بعد از طی مسافت ۲۰۰متر (شکل ۱۰)، پوشش MoS_x به‌طور کامل از روی سطح حذف شده و زیرلایه نمایان می‌گردد. ثابت شدن ضریب اصطکاک در بالاترین مقدار خود در طول آزمون سایش نشان‌دهنده حذف پوشش، تماس پین ساینده با سطح زیرلایه و ایجاد شرایط پایدار است [17,19]. بر اساس نمودار ضریب اصطکاک برحسب مسافت لغزشی (شکل ۸) مقادیر حد پایداری و ضریب اصطکاک پوشش‌های MoS_x/Ni محاسبه و در شکل (۱۱) ارائه شده است. روند تغییرات ضریب اصطکاک و حد پایداری پوشش‌ها با تغییر میزان نیکل متفاوت است. همان‌طور که مشاهده می‌شود کمترین مقدار ضریب اصطکاک (۰/۱۵≈) و بالاترین عمر سایشی (۴۰۰۰ سیکل≈) در پوشش‌های کامپوزیتی حاوی نیکل در مقدار ۱۴ درصد اتمی حاصل شده است. مقدار حد پایداری پوشش وابسته به میزان اصطکاک، سختی، استحکام چسبندگی و ضریب اصطکاک پوشش است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در این پژوهش تطابق خوبی بین نتایج حاصل از آزمون نانو فرونده (شکل ٦) و نتایج حاصل از آزمون نانوخراش (شکل ۸) وجود دارد.

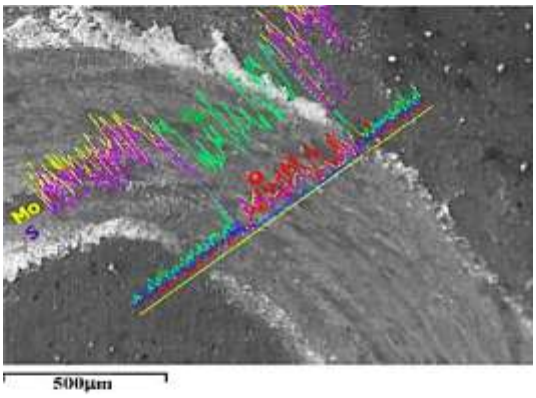


(الف)

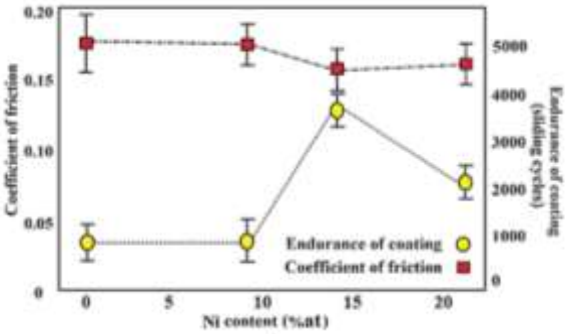


(ب)

شکل ۹ منحنی تغییرات ضریب اصطکاک در مسافت‌های سایشی مربوط به (الف) پوشش MoS_x، (ب) پوشش‌های MoS_x/Ni.

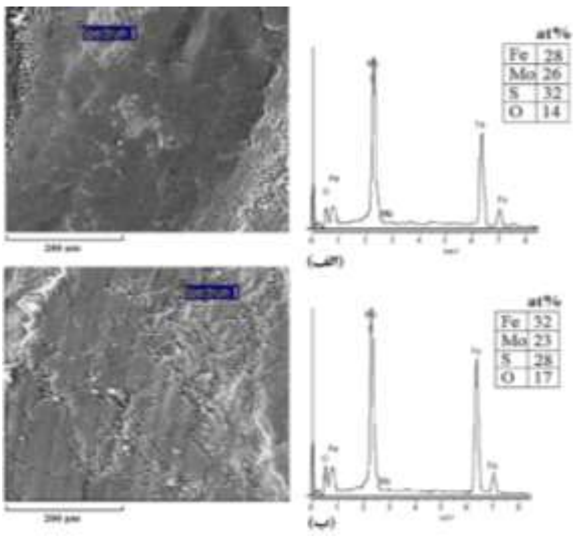


شکل ۱۰ تصویر SEM از سطح ساییده شده پوشش MoS_x همراه آنالیز خطی EDX بعد از طی مسافت ۲۰۰ متر (بار عمودی N ۵ و سرعت لغزشی m/s ۰/۱)



شکل ۱۱ تغییرات ضریب اصطکاک و ماندگاری پوشش (تعداد سیکل) با میزان پوشش‌های MoS_x/Ni.

تصاویر SEM از منطقه سایش پوشش MoS_x به همراه آنالیز EDX بعد از طی مسافت‌های لغزشی مختلف در شکل (۱۲) آورده شده است. آثار تغییر فرم پلاستیک شدید به همراه ترک‌های اشاعه یافته و به‌هم‌پیوسته و نیز آثاری از حذف و کنده شدن پوشش پس از طی مسافت لغزشی ۱۰۰ متر در سطح منطقه سایش دیده می‌شود. درحالی‌که پس از طی مسافت لغزشی ۱۵۰ متر شیارهای عمیق و هم‌راستا و نیز آثار کندگی و خراشیدگی در سطح به‌همراه مقادیر زیادی از ذرات سایشی، در مسیر سایش دیده می‌شودکه نشان‌دهنده تغییر مکانیزم حاکم بر سایش پوشش با افزایش مسافت لغزشی است. با توجه به جدا شدن پوسته‌ای و ورقه‌ای و وجود ترک‌های اشاعه یافته و تغییر فرم پلاستیکی شدید، ایجاد رخداد سایش ورقه‌ای (Delamination wear) در این پوشش تا مسافت لغزشی ۱۰۰ متر تائید می‌شود. با شروع لغزش پین روی سطح و آغاز سایش، به‌طور تدریجی (به علت افزایش یافتن میزان درگیری سطوح (اصطکاک افزایش یافته بنابراین دما در نقاط تماس به‌صورت جهنده‌ای افزایش می‌یابد. تجمع و انباشت حرارت (به علت وجود اصطکاک و حرکت مداوم ساینده بر روی سطح) سبب نرم شدن پوشش شده و بنابراین مقاومت آن را در برابر تغییر فرم پلاستیک کاهش می‌دهد. همچنان که با حرکت ساینده تغییر شکل پلاستیک و کشیدگی در سطح ادامه می‌یابد؛ ترک‌ها و حفره‌هایی در سطح و زیر آن ایجاد می‌شود. با ادامه لغزش پین این ترک‌ها و ناپیوستگی‌ها رشد نموده و به‌یکدیگر نزدیک می‌شوند. درنهایت، حرکت پین روی سطح، موجب به هم پیوستن ترک‌ها و جدا شدن پوشش از سطح زیرلایه می‌گردد. در تحقیقات مشابه نیز وجود سایش ورقه‌ای در پوشش‌های MoS_2 حاصل از روش کندوپاش تائید شده است [20-22].



شکل ۱۲ تصاویر SEM از سطح ساییده شده پوشش MoS_x همراه آنالیز EDX بعد از طی (الف) ۵۰ متر و (ب) ۱۰۰ متر(بار عمودی N ۵ و سرعت لغزشی m/s ۰/۱).

نتیجه‌گیری

۱. افزودن نیکل به مقدار ۲۳ در صد اتمی باعث حذف کامل تفرق صفحات مربوط به ساختار MoS_2 در الگوی XRD

و تبدیل ساختار کریستالی به آمورف می‌شود.

۲. بیشترین مقدار سختی($\approx$ ۱۲ GPa)، نیروی چسبندگی ($Pcrit \approx$۳۵× ۱۰$^{-۴}$ N) و حد پایداری در پوشش‌های MoS_2 حاوی نیکل در مقدار ۱۴ درصد اتمی حاصل شده است.

۳. کمترین مقدار ضریب اصطکاک ($\approx$۰/۱۵) و بالاترین عمر سایشی ($\approx$۴۰۰۰ سیکل) در پوشش‌های کامپوزیتی حاوی نیکل در مقدار ۱۴ درصد اتمی حاصل شده است.

۴. سایش ورقه‌ای و تریبوشیمی به‌عنوان مهم‌ترین مکانیزم سایش غالب پوشش، تعیین گردید.

مراجع

1. Stewart, J.A. and Spearot, D., "Atomistic simulations of nanoindentation on the basal plane of crystalline molybdenum disulfide (MoS_2)", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 21, pp. 45003-45009, (2013).
2. Renevier, N. and Teer, D., "Properties of rubbed and Unworn bulk MoS_2 Material, MoS_2 and MoS_2/Titanium Composite Coatings Deposited by Closed Field Unbalanced Magnetron Sputter Ion Plating", (2015).
3. Wang, Z.M.,"MoS_2", Springer, (2013).
4. Efeoglu, I., "Sputtering MoS_2-based Coatings", in Encyclopedia of Tribology, ed: Springer, (2013).
5. Huang, C., Jin, Y., Wang, W., Tang, L., Song, C., and Xiu, F., "Manganese and chromium doping in atomically thin MoS_2", *Journal of Semiconductors*, vol. 38, pp. 3300-33004, (2017).
6. Robertson A.W., Lin, Y.C., Wang, S., Sawada, H., "Atomic structure and spectroscopy of single metal (Cr, V) substitutional dopants in monolayer MoS_2", ACS nano, vol. 10, pp. 10227-10236 (2016).
7. Zhang, K., Feng, S., Wang J., Azcatl, A., Lu, N., Addou, R., et al., "Manganese doping of monolayer MoS_2: the substrate is critical", *Nano letters*, vol. 15, pp. 6586-6591, (2015).
8. Zhang, Y., Shockley, J.M., Vo, P. and Chromik, R.R., "Tribological Behavior of a Cold-Sprayed Cu/MoS_2 Composite Coating During Dry Sliding Wear", *Tribology Letters*, vol. 62, pp. 1-12, (2016).
9. Wang, H., Xu, B. and Liu J., "Micro and Nano Sulfide Solid Lubrication: Springer Berlin Heidelberg", (2013).
10. Bulbul F., Efeoglu I., and Arslan E., "The effect of bias voltage and working pressure on S/Mo ratio at MoS_2/Ti composite films", *Applied surface science*, vol. 253, pp. 4415-4419, (2007).
11. Lansdown, A.R., "Molybdenum disulphide lubrication", *Elsevier*, vol. 35: (1999).
12. Rigato V., Maggioni G., Boscarino D., Sangaletti L. ,Depero L., Fox V., et al., "A study of the structural and mechanical properties of Ti/MoS_2 coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating", *Surface and Coatings Technology*, vol. 116, pp. 176-183, (1999).
13. Wieers, E., "Bipolar pulsed sputtering of MoSx coatings: plasma diagnostics, micro-structural and tribological study", (2002).
14. Kaindl, R., Bayer, B.C., Resel, R., Muller, T., Skakalova, V., Habler, G., et al., "Growth, structure and stability of sputter-deposited MoS2 thin films", *Beilstein journal of nanotechnology*, vol. 8, p. 1115,(2017).
15. Qin, X., Ke, P., Wang, A., and Kim, K.H., "Microstructure, mechanical and tribological behaviors of MoS_2-

Ti composite coatings deposited by a hybrid HIPIMS method", *Surface and Coatings Technology*, vol. 228, pp. 275-281, (2013).

16. Ding, X.Z., Zeng, X., He, X., and Chen, Z.",Tribological properties of Cr-and Ti-doped MoS 2 composite coatings under different humidity atmosphere", *surface and coatings Technology*, vol. 205, pp. 224-231, (2001).
17. Holmberg, K. and Matthews, A., "Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering: Elsevier Science", (2009).
18. Gangopadhyay, S., Acharya, R., Chattopadhyay, A., and Paul, S., "Effect of substrate bias voltage on structural and mechanical properties of pulsed DC magnetron sputtered TiN–MoS_x composite coatings", *Vacuum*, vol. 84, pp. 843-850, (2010).
19. Kao, W.H. and Su, Y.L., "Optimum MoS_2–Cr coating for sliding against copper, steel and ceramic balls", *Materials Science and Engineering*: *A*, vol. 368, pp. 239-248, 2004.
20. Song, W., Deng, J., Yan, P., Wu, Z., Zhang, H., Zhao, J., et al., "Influence of negative bias voltage on the mechanical and tribological properties of MoS_2/Zr composite films", *Journal of Wuhan University of Technology--Materials Science Edition*, vol. 26, pp. 412-416, (2011).
21. Deng, J., Song, W., Zhang, H., and Zhao, J., "Friction and wear behaviours of MoS_2/Zr coatings against hardened steel", *Surface Engineering*, vol. 24, pp. 410-415, (2008).
22. Renevier, N., Fox, V., Teer, D. and Hampshire, J., "Performance of low friction MoS_2 /titanium composite coatings used in forming applications", *Materials and Design*, vol. 21, pp. 337-343, (2000).